



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

## **Zplyňování uhlí a čištění plynu**

Svoboda, Karel  
2012

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-126875>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 02.06.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://www.nusl.cz) .

# **Zplyňování uhlí a čištění plynu**

***Doc. Karel Svoboda, CSc.***

**Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.,**

**Rozvojová 135, 165 02 Praha 6**

**Tel: 220 390 160 E - mail: [svoboda@icpf.cas.cz](mailto:svoboda@icpf.cas.cz)**

## ***Uhlí – typy a rozdíly***

Na rozdíl od ropy uhlí vzniklo ze zbytků stromů a rostlin, často v močálech na kontinentech.

***Podle trvání procesu tvorby uhlí a celkových podmínek vzniká rašelina, lignit, hnědé uhlí, černé uhlí až antracit.***



Rašelina, lignity, uhlí a antracit se liší obsahem kyslíku, uhlíku, obsahem prchavé hořlaviny, výhřevností, reaktivitou při zplyňování a afinitou k vodě. Významné jsou také rozdíly v obsahu a složení popelovin a v obsahu síry.

# Uhlí - vlastnosti, složení a srovnání se dřevem

Tabulka: srovnání složení hořlaviny, obsahu prchavé hořlaviny a výhřevností (dřevo, rašelina, lignit, uhlí a antracit).

	Dřevo	Rašelina	Lignit	Hnědé uhlí	Černé uhlí	Antracit
Popeloviny <sup>d</sup> (hm. %)	< 1	3 - 6	10 - 35	15 - 30	5 - 15	3 - 10
Hořlavina <sup>daf</sup> C (hm. %)	~ 49	~ 57	~ 64	~ 71	~ 78	~ 90
H (hm. %)	~ 6,2	~ 5,8	~ 5,3	~ 5,1	~ 4,4	~ 3
O (hm. %)	~ 44	~ 34	~ 27,5	~ 22	~ 14	3 - 5
S (hm. %)	< 0,05	< 0,5	< 3	0,5 - 3	0,4 - 2	0,4 - 1
N (hm. %)	0,1-0,8	1 - 2	0,6-1,5	0,6 - 1,5	1 - 2	1 - 2
Prchavá hořlavina <sup>daf</sup> (hm. %)	80 - 85	65 - 75	~ 50 - 60	40 - 50	20 - 35	< 12
Výhřevnost <sup>d</sup> (MJ/kg)	~ 18	~ 20,5	~ 22	20 - 26	~ 28	> 30

# **Zplyňování uhlí – základní technologie**

**Sesuvná vrstva částic uhlí - sou proud nebo protiproud**

(relativně velké částice uhlí 5 - 30 mm, teplota pod asi 1050 °C)

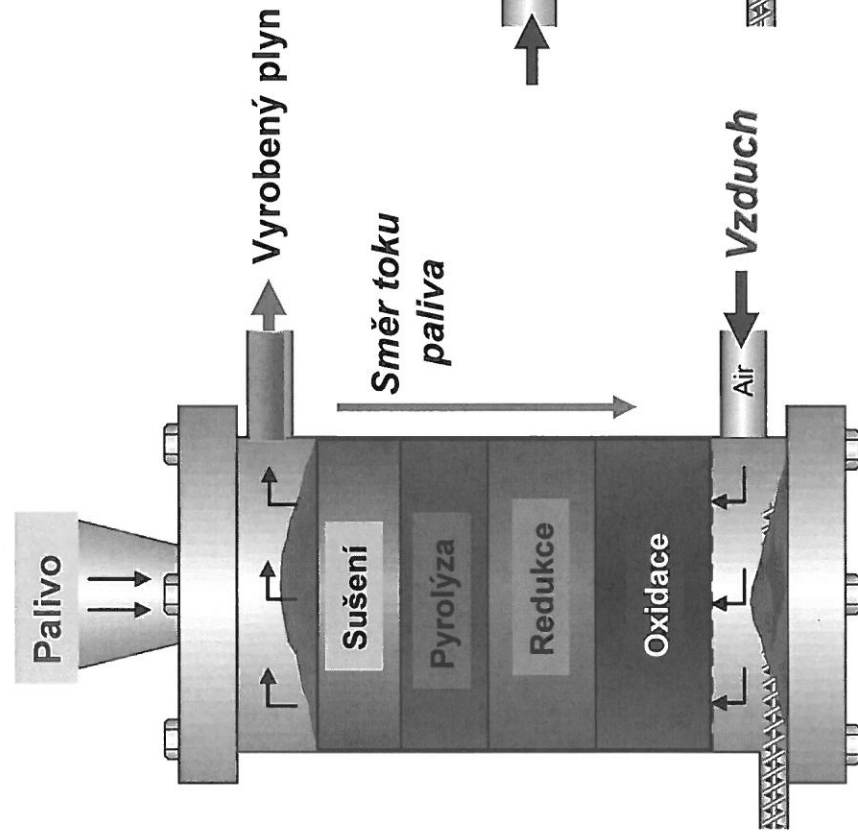
**Fluidní vrstva** (malé částice uhlí 0,2 – 5 mm, teplota pod asi 920 °C)

**Hořákový způsob** (malé částice uhlí pod 0.1 mm v letu, teplota nad 1300 °C)

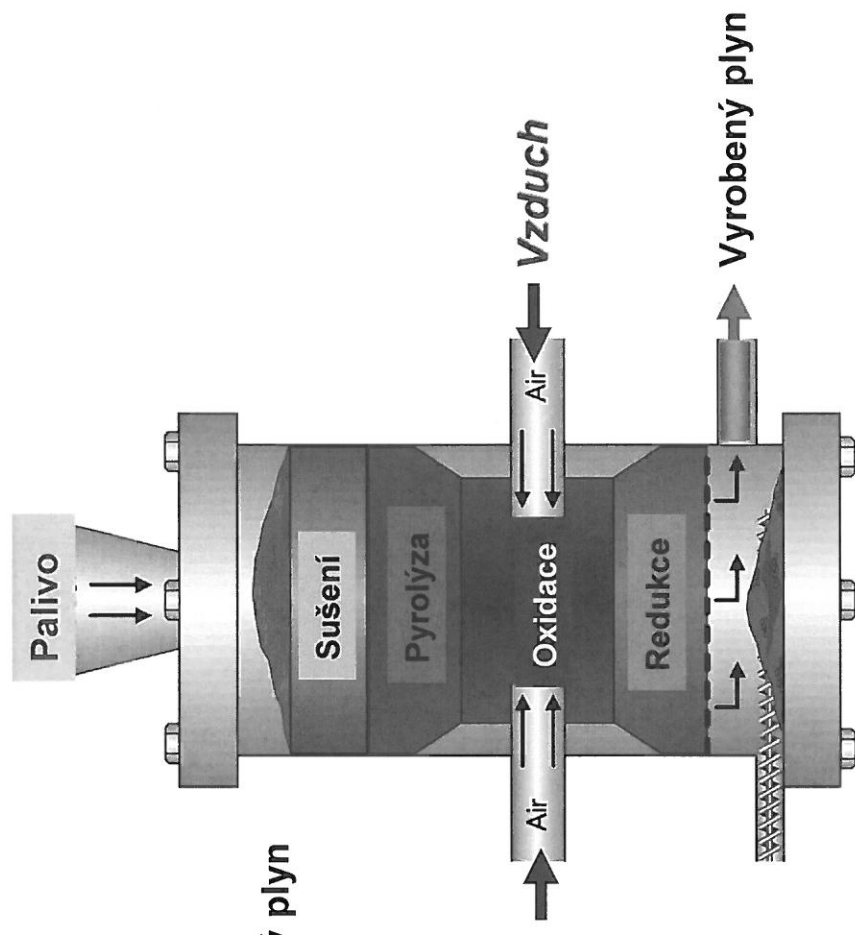
# Typy zplyňovacích generátorů se sesuvným ložem

Nelze dávkovat malé částice paliva (do asi 5 mm).

(Sesuvný protiproudý)

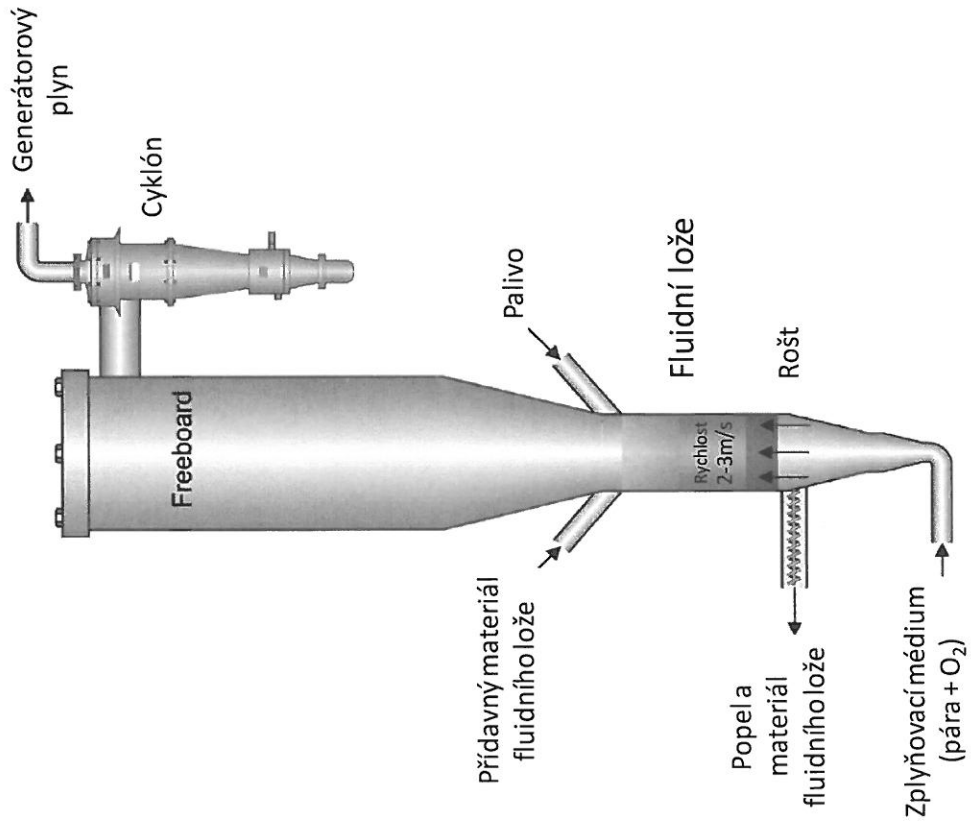


(Sesuvný souproudý)

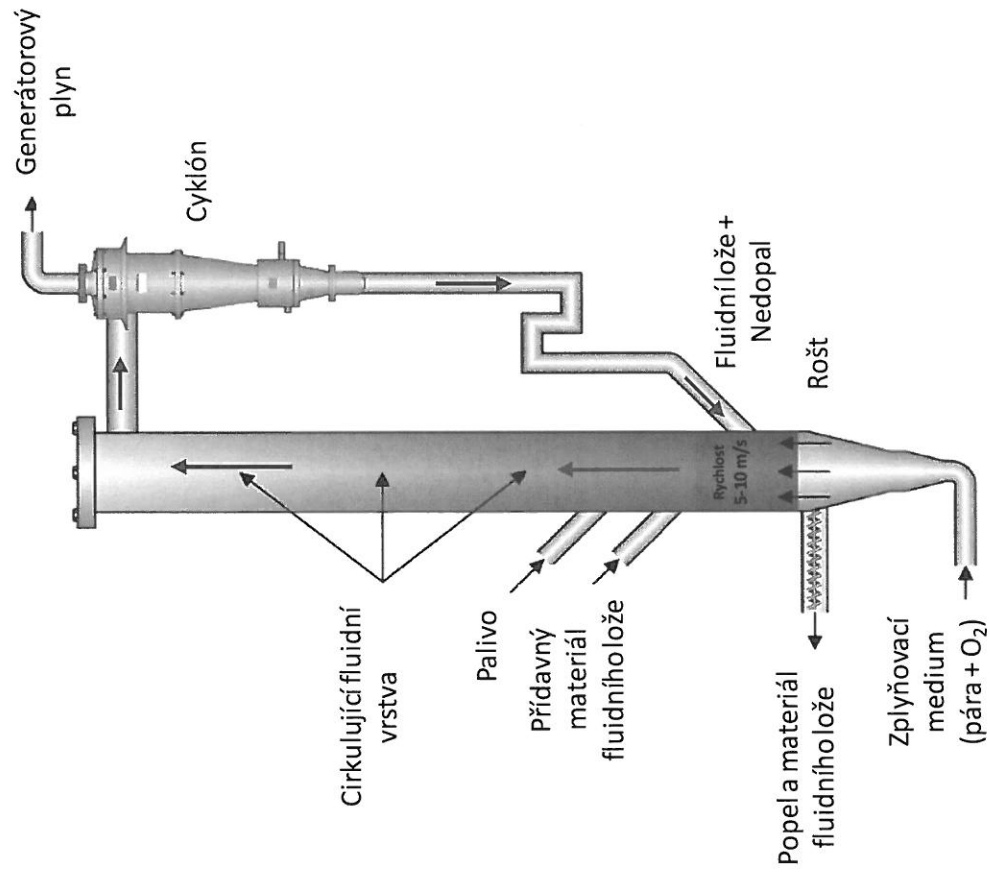


# Fluidní generátory (auto-termní) I

Se stacionární fluidní vrstvou



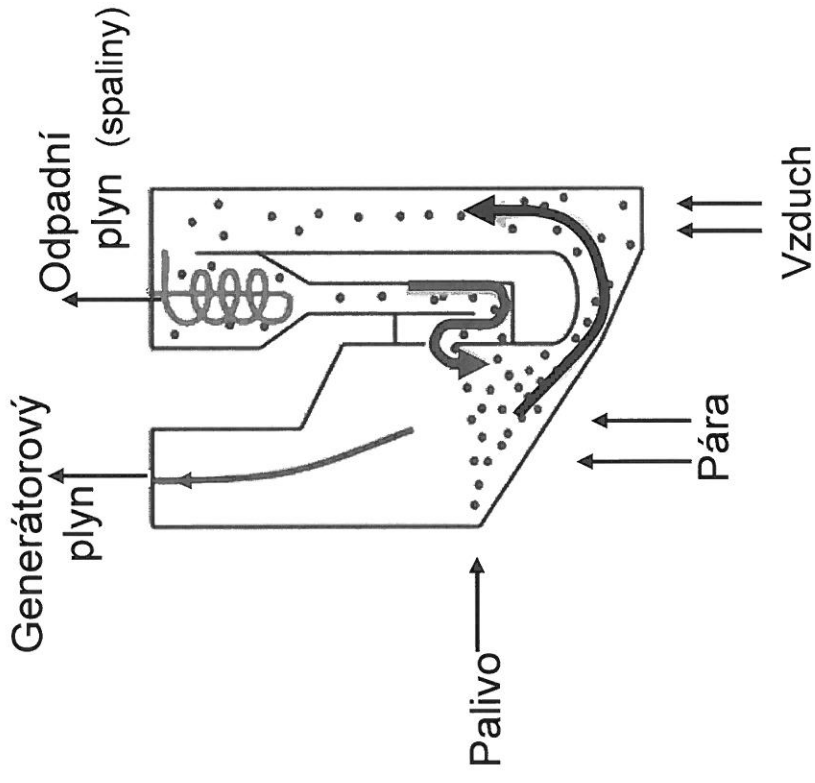
S cirkulující fluidní vrstvou



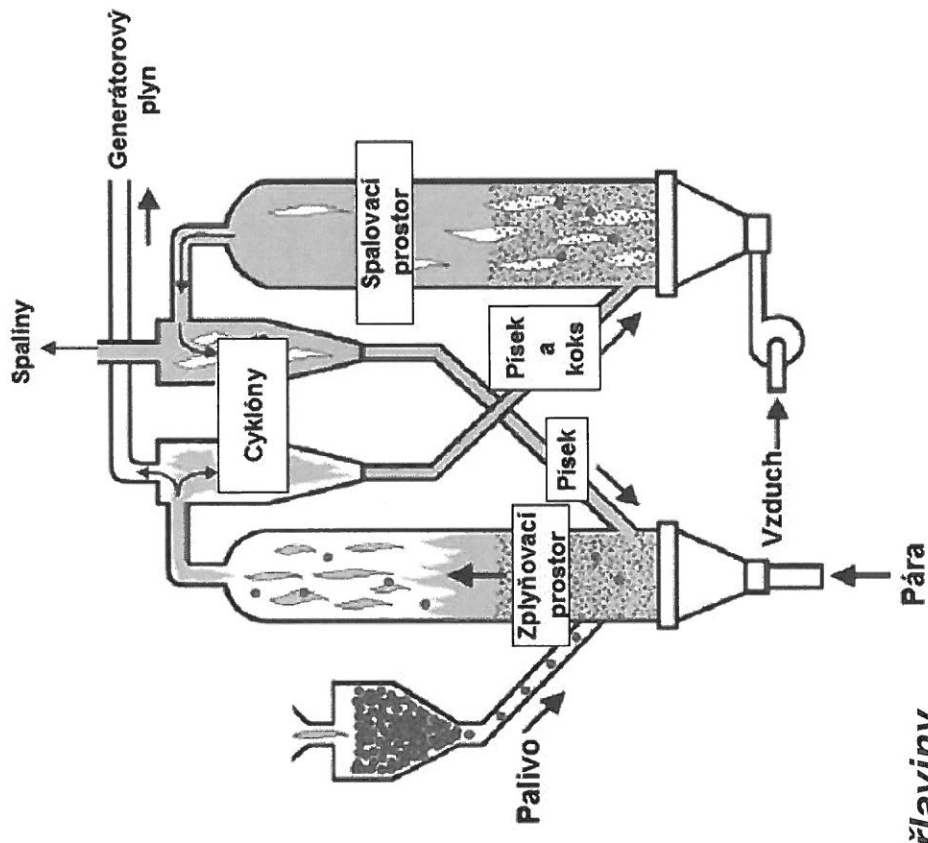
# Fluidní generátory (alotermní II)

Rozdělení do dvou procesů - zplyňování vodní parou a spalování uhlíkatého zbytku ve fluidní vrstvě s výměnou tepla cirkulujícím písekem

(ICFB Güssing, Rakousko)



(Battelle USA)

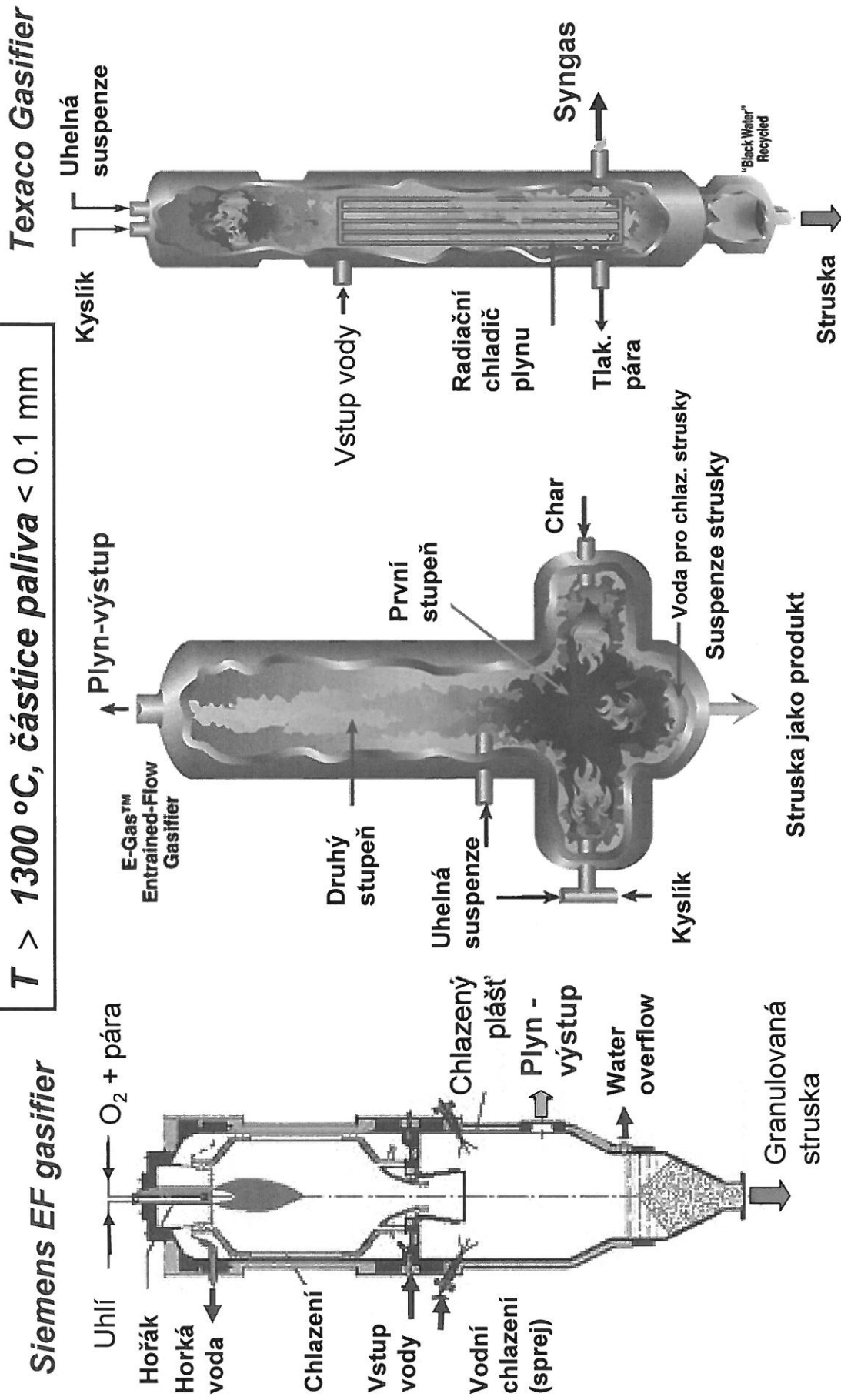


Pro paliva s vysokým obsahem prchavé hořlaviny

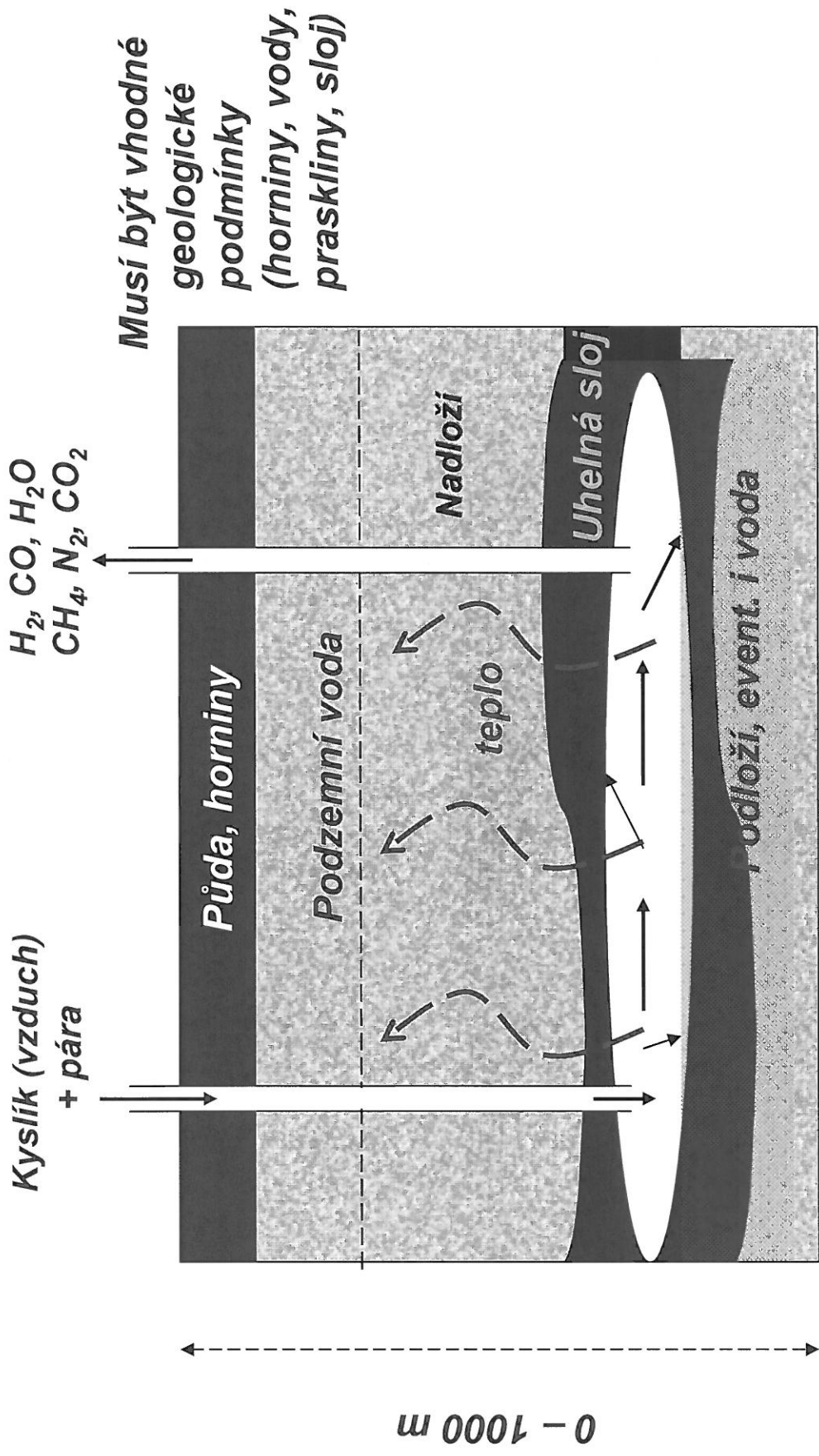


# Hořákové způsoby zplyňování uhlí - modifikace

$T > 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , částice paliva  $< 0.1\text{ mm}$



# Podzemní zplyňování uhlí



Výsledný plyn obsahuje také dehet,  $H_2S$ , amoniak aj.

# Technologie zplyňování uhlí – složení plynu

## (hlavní složky)

	Fluidní vrstva	Hořákový způsob E-gas	Hořákový způsob Shell	Sesuvná vrstva BGL
Zplyňovací medium	O <sub>2</sub> + pára	O <sub>2</sub> + pára	O <sub>2</sub> + pára	O <sub>2</sub> + pára
Provozní tlak (MPa)	0,1	2,86	2,46	2,82
Forma dávkov. uhlí	suché	Suspenze uhlí- voda	suché	suché
Forma výstupu popela	tuhá	tavenina	tavenina	tavenina
CO (obj. %)	33,1	44,9	60,1	45,8
H <sub>2</sub> (obj. %)	28,3	33,5	30,7	26,4
CH <sub>4</sub> (obj. %)	4,6	1,8	0,03	3,8
CO <sub>2</sub> (obj. %)	15,5	16,0	8,5	3
H <sub>2</sub> O (obj. %)	16,8	Plyn bez páry	Plyn bez H <sub>2</sub> O	16,3

## Typické podmínky a koncentrace nečistot v surovém plynu ze zplyňování uhlí a biomasy

Typ zplyňovacího zařízení	Teplota vystupujících plynů (°C)	Koncentrace dehtu (g/m <sup>3</sup> )	Koncentrace prachu v plynu (g/m <sup>3</sup> )	Požadavky na palivo
Sesuvné lože sou proud	600 – 950	0,2 – 2	0.1 – 1	Vysoké (nízká vlhkost, velikost částic)
Sesuvné lože proti proud	100 – 350	10 – 80	0.1 – 0.8	Střední
Stacionární Fluidní vrstva	700 – 900	1 – 15	10 – 100	Nízké
Cirkulující Fluidní vrstva	750 – 950	1 – 9	5 – 80	Nízké
Hořákové zplyňování (částice v letu)	1300 - 1700	~ 0	< 10 (většina popela jako struska)	Vysoké (malé částice)

## **Srovnání nečistot v surovém plynu z hořákového a fluidního zplyňování**

<b>Parametr</b>	<b>Hořákové zplyňování</b>	<b>Fluidní zplyňování</b>
<b>Teplota</b>	nad 1300 °C	820 – 920 °C
<b>Obsah methanu v plynu</b>	pod 0,1 obj. %	Řádově procenta
<b>Obsah ethylenu v plynu</b>	≈ 0	0.3 – 4 obj. %
<b>Obsah thiofenu v plynu</b>	0	přes 10 ppm(obj.)
<b>Poměr HCN/NH<sub>3</sub> v plynu</b>	> 2	< 0.3
<b>Obsah dehtu a BTX v plynu</b>	0	10 – 1000 mg/m <sup>3</sup>

# **Odstraňování prachu z vyrobeného plynu**

**Keramické filtry** (pro vysoké teploty nad asi 400 °C, nad rosným bodem dehtů v plynu)

**Látkové filtry** (pro plyny o teplotě pod asi 250 °C)

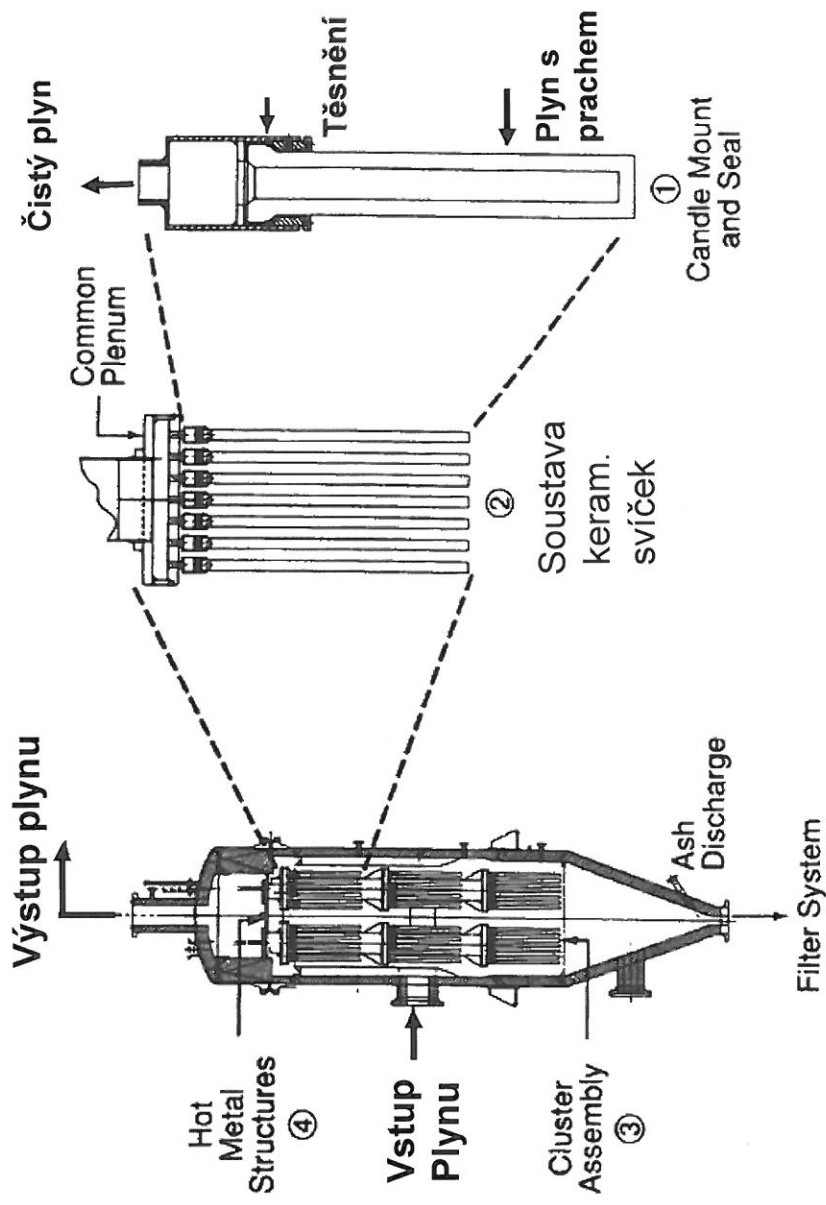
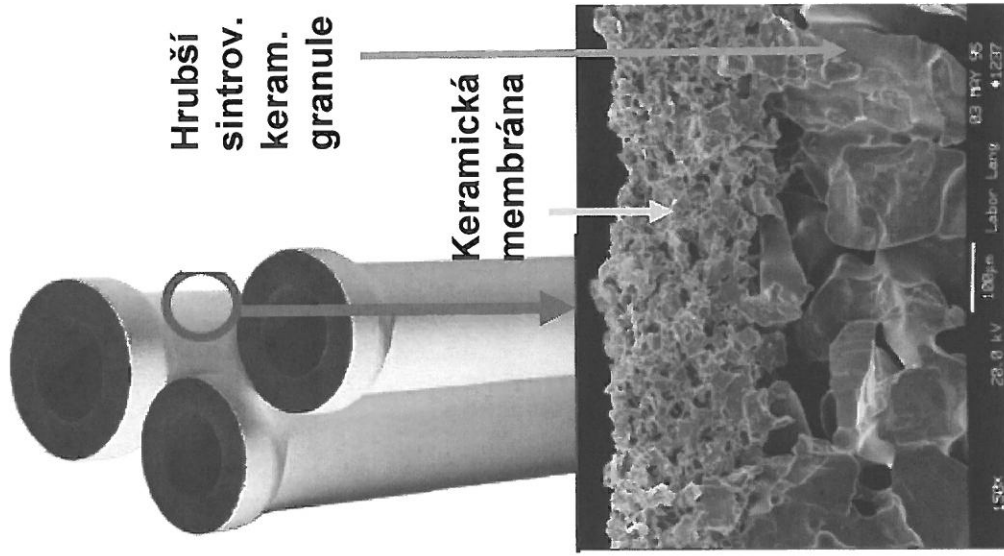
**Cyklon + ochlazení plynů + vypírka** (Venturiho pračka, může být společná vypírka s dehty, teploty pod 110 °C)

**Bariérové filtry se sesuvnou vrstvou písku nebo granulí** (jen jako hrubé předčištění nebo pro lepidivé částice)

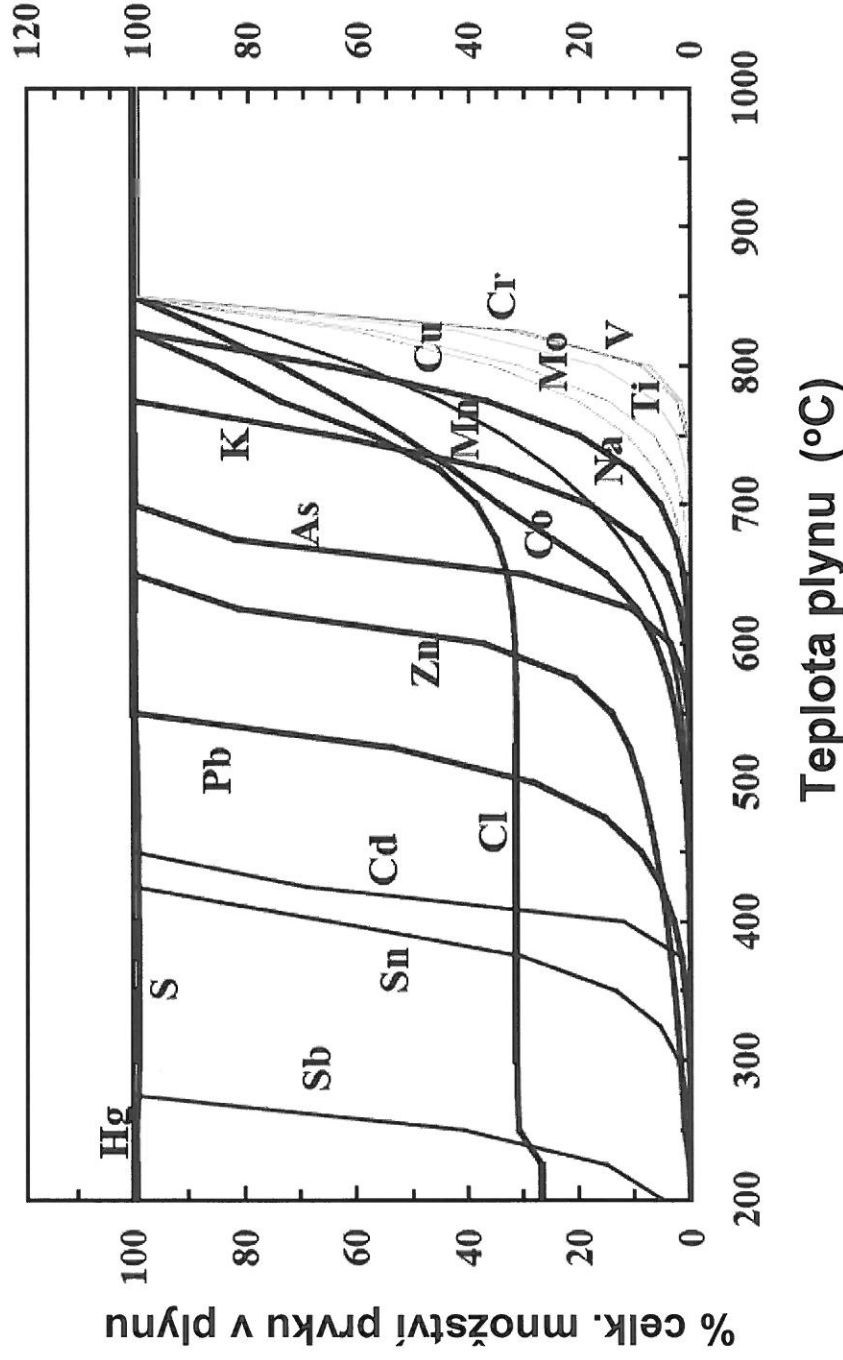
**Elektrostatické filtry (ESP)** – často nejsou vhodné (uhlíkové částice a saze v plynu)

**Mokré elektrostatické filtry** – jen jako účinný odstraňovač kapek za vypírkou

# Odstraňování prachu z vyrobeného plynu – vysokoteplotní keramické filtry ( $t > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



# Chování sloučenin alkalických kovů a těžkých kovů při zplyňování

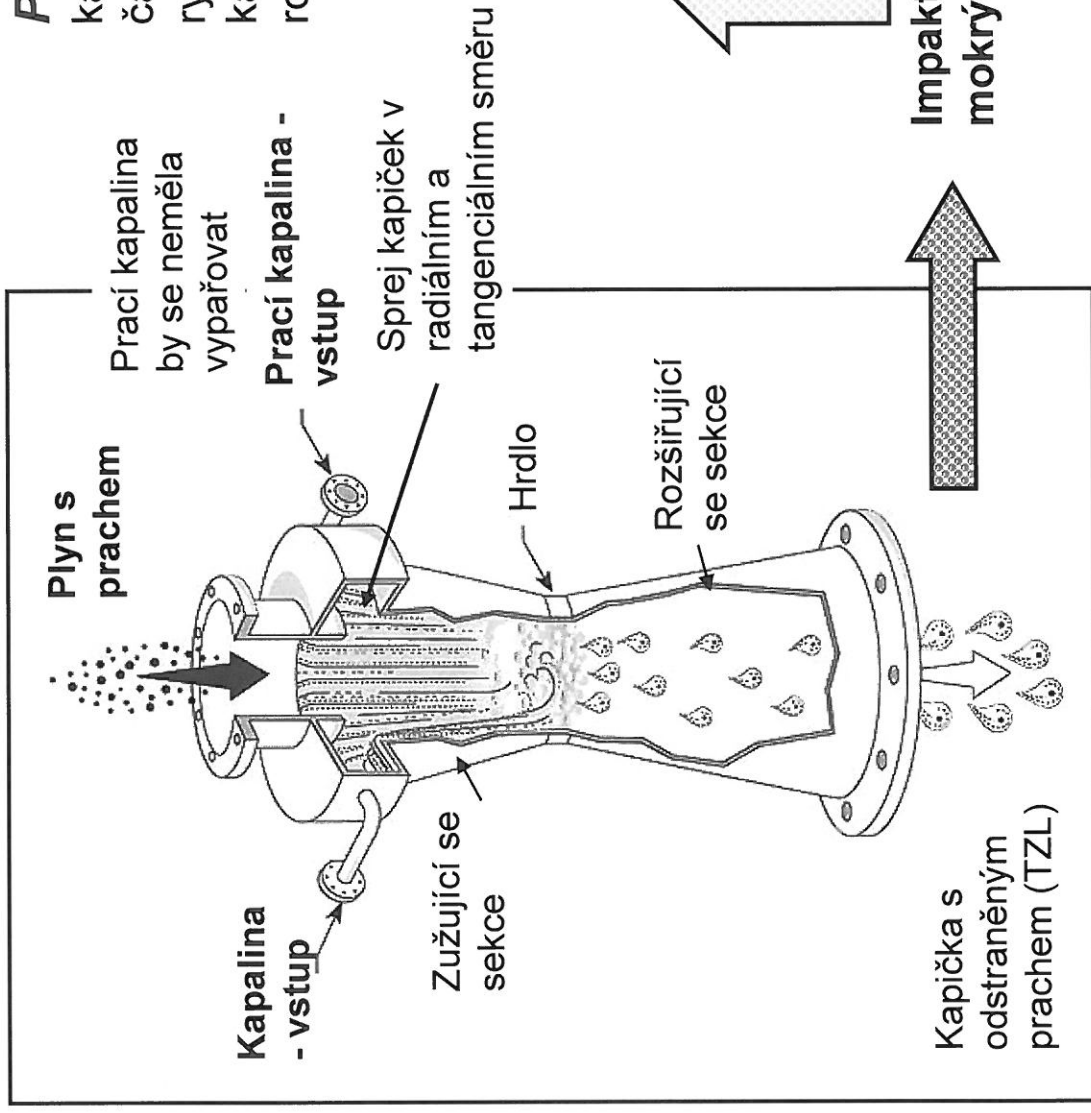


Spousta těžkých kovů (Cd, Zn, Pb, As aj.) a sloučenin alkalických kovů (Na, K) je v parách za teplot nad 700 – 800 °C. Filtrace plynu za teplot 300 – 600 °C odstraní kondenzované a adsorbované sloučeniny kovů na částicích prachu. Těkavost TK i alkalických kovů zvyšuje přítomnost HCl v plynu.



# Mokrý vypírka prachu – Venturiho pračky

**Princip:** kolize malých kapiček kapaliny a prachu. rychlosti unášených plynem: kapiček musí být velmi rozdílné.



# **Čištění plynů podle zplyňovací technologie a požadavků koncového uživatele**

**Hořákové zplyňování:** odstranění prachu, HCl, H<sub>2</sub>S, COS, NH<sub>3</sub>, HCN.

**Fluidní zplyňování a zplyňování v sesuvné vrstvě:** odstranění prachu, dehtových sloučenin, HCl, H<sub>2</sub>S, COS, thiofenu, NH<sub>3</sub>, HCN. . .

**Podle koncového uživatele plynu** (plynová-spalovací turbína, výroba vodíku, výroba kapalných paliv katalytickými procesy ze syngasu, napájení palivových článků) se stupňují požadavky na odstranění těchto látek (čistotu plynu)

# Zplyňování ve fluidní vrstvě – katalytická destrukce dehtů

Dvě teplotní rozmezí: 850 – 950 °C (vysokoteplotní) a 500 – 560 °C (středně-teplotní)

## Vysokoteplotní katalytická destrukce (Ni-katalyzátory):

- **Výhody:** současná katalytická destrukce amoniaku, relativně malé interference ze strany sirných sloučenin.
- **Nevýhody:** pomalá sintrace katalyzátoru vlivem vysoké teploty, přítomnost prachu a par sloučenin těžkých a alkalických kovů, zajištění vyššího poměru H<sub>2</sub>O/dehty.

## Středně-teplotní katalytická destrukce dehtů (pre-reformingové

### Ni-katalyzátory):

- **Výhody:** možnost snadnějšího odstranění prachu a par sloučenin těžkých a alkal. kovů za teplot okolo 600 °C.
- **Nevýhody:** Větší interference ze strany sirných sloučenin, nutné primární odstranění H<sub>2</sub>S, COS a thiofenu, pomalá deaktivace katalyzátoru uhlíkovými úsadami a vlákny, zajištění vyššího poměru H<sub>2</sub>O/dehty.

## **Odstranění HCl, NH<sub>3</sub> a HCN z plynu - mokrá vypírka a suché metody**

**Mokrá vypírka může být horkou vodou s regulací pH pomocí NaOH nebo Ca(OH)<sub>2</sub>.** Dosažitelné hodnoty jsou i pod 0,1 ppm (obj).

**Suché metody pro odstranění HCl a HCN** se stále zkoumají: jako vhodné se zdají aluminy s impregnací (obsahem NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apod.)  
Vhodné teplotní rozmezí je asi 400 – 600 °C. Dosažitelné hodnoty koncentrací HCl po čištění plynu jsou okolo 1 ppm(obj.).

Rovnovážné tlaky HCl a chloridů při odstraňování HCl danými sloučeninami

Sloučenina	Teplota 400 °C		Teplota 500 °C		Teplota 600 °C	
	Tlak HCl (tlak v atm * 10 <sup>6</sup> )	Tlak chloridu (tlak v atm * 10 <sup>6</sup> )	Tlak HCl (tlak v atm * 10 <sup>6</sup> )	Tlak chloridu (tlak v atm * 10 <sup>6</sup> )	Tlak HCl (tlak v atm * 10 <sup>6</sup> )	Tlak chloridu (tlak v atm * 10 <sup>6</sup> )
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	4,3*10 <sup>-2</sup>	1,6*10 <sup>-4</sup>	3*10 <sup>-1</sup>	2,7*10 <sup>-2</sup>	1,3	1,4
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2*10 <sup>-3</sup>	5,5*10 <sup>-4</sup>	1,9*10 <sup>-2</sup>	7,8*10 <sup>-2</sup>	1,1*10 <sup>-1</sup>	3,4
CaCO <sub>3</sub>	270	2.2*10 <sup>-10</sup>	550	3.3*10 <sup>-7</sup>	890	9,2*10 <sup>-5</sup>
CaO	1,8*10 <sup>-3</sup>	2.2*10 <sup>-10</sup>	2,6*10 <sup>-1</sup>	3.3*10 <sup>-7</sup>	11	9,2*10 <sup>-5</sup>

# ***Pevné sorbenty pro odstranění H<sub>2</sub>S z plynů po zplyňování uhlí***

Hlavně jsou navrhovány sorbenty na bázi ZnO, ZnO\*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO\*ZrO<sub>2</sub>, ZnO\*TiO<sub>2</sub>. Tyto sorbenty mohou být využívány za teplot asi 350 – 550 °C. H<sub>2</sub>S se zachytí, COS jen částečně a thiofen projde ložem tohoto sorbentu. Pro odstranění thiofenu je nutný sorbent na bázi niklu a teploty nad 450-500 °C. Rovnováha sorpce H<sub>2</sub>S je závislá na koncentraci vodních par v plynu. Plyn musí být napřed zbaven HCl (tvorba těkavého ZnCl<sub>2</sub>) a COS převeden na H<sub>2</sub>S. Je dosažitelnost koncentrací H<sub>2</sub>S okolo 1-2 ppm(obj.). Zatím neexistují velké zplyňovací jednotky s aplikací tohoto čištění

***Další sorbenty na bázi kalcinovaného dolomitu, vápence a na bázi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>***  
mohou sloužit jen k předčištění plynu. Rovnovážné koncentrace H<sub>2</sub>S jsou vyšší než 100 ppm(obj.) u CaO a vyšší než asi 10 ppm(obj.) u sorbentů na bázi Fe.

# Čištění plynu ze zplyňování uhlí – odstranění sírných sloučenin absorpcí

## Fyzikální absorpce:

proces Rectisol™ (s Methanolem-MeOH),

Selexol™ (s Dimethylether polyethylenglykolem - DEPG)

Purisol™ (s N-methyl-2-Pyrrolidonem - NMP)

Fluor Solvent™ (s Propylen-karbonátem - PC)

Relativní rozpustnosti plynů ve srovnání s CO<sub>2</sub> (selektivita absorpce)

Plynná složka	DEPG při 25 °C	PC při 25 °C	NMP při 25 °C	MeOH při - 25 °C
CO <sub>2</sub>	1	1	1	1
H <sub>2</sub> S	8,82	3,29	10,2	7,06
COS	2,3	1,88	2,72	3,92
Thiofen	540			
CH <sub>4</sub>	0.066	0.038	0,072	0,051

Purisol má nejlepší selektivitu pro absorpci H<sub>2</sub>S,

Selexol dobře odstraňuje stopy thiofenu

Rectisol, Selexol a Purisol dosahují H<sub>2</sub>S koncentrací v plynu až okolo 0,1 ppm(obj.).

Problém může být COS, proto se před absorpcí COS často katalyticky hydrolyzuje na H<sub>2</sub>S (COS + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>S + CO<sub>2</sub>)

# Čištění plynu ze zplyňování uhlí – odstranění sirných sloučenin absorpcí

**Absorpce s chemickou reakcí – vodné roztoky aminů:**

**Di-ethanol-amin (DEA)**

**Di-glykol-amin (DGA)**

**Di-isopropanol-amin (DIPA)**

**Methyl-diethanol-amin (MDEA)** - dnes přednostně používaný

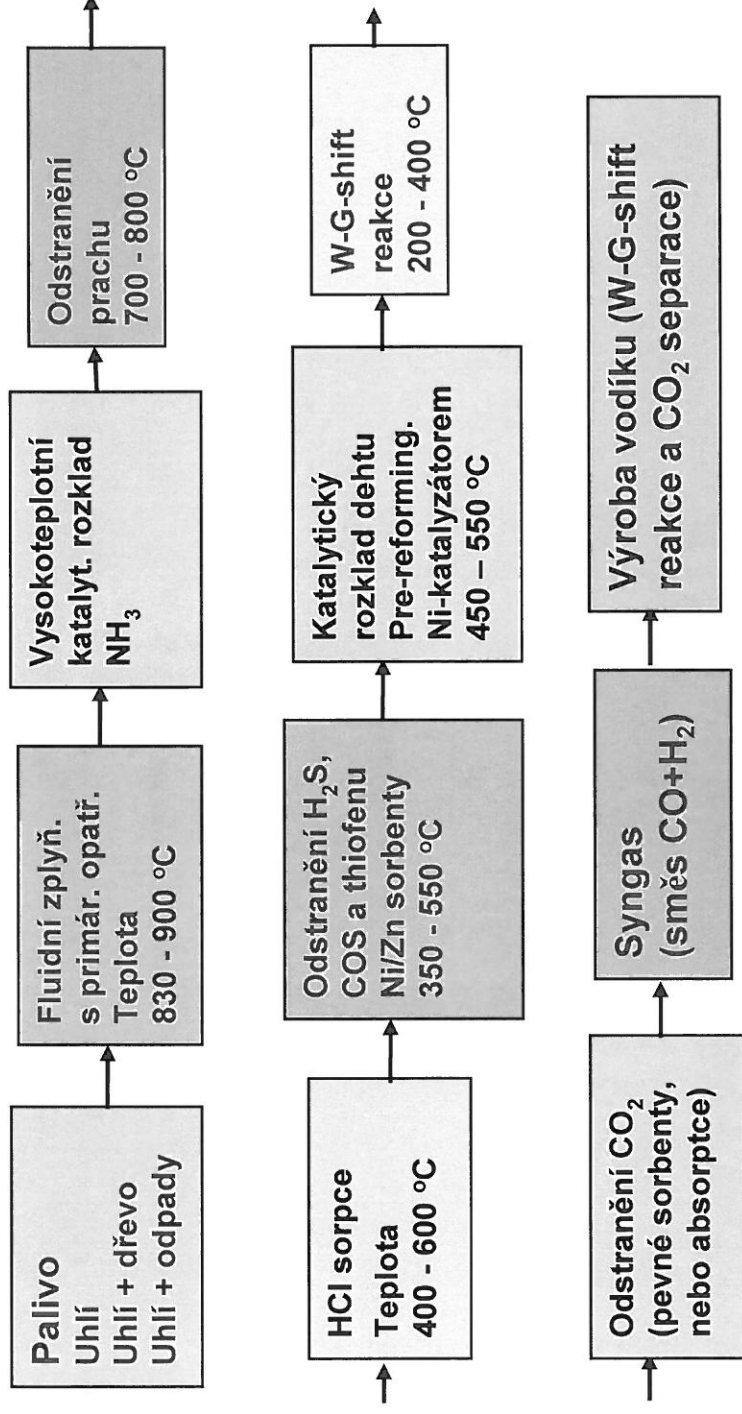
Srovnání aminů při absorpci  $H_2S$  a  $CO_2$  z plyných směsí

	DEA	DGA	DIPA	MDEA
Dosažitelná úroveň $H_2S$	4 ppm-obj.	2-4 ppm-obj.	10 ppm-obj.	6 ppm-obj.
Selektivita $H_2S$ absorpce	Ne	Ne	Částečná	Ano
Obvyklá koncentrace v $H_2O$	25 - 35 % hm.	40 – 60 %	20 – 40 %	40 – 60 %
Relativní energie nutná k regeneraci roztoku	1,23	1,43	1,27	1
Ztráty při regeneraci (relat.)	1	2	2	1

Relativní výhoda DIPA je odstraňování také COS, výhodou MDEA je vysoká selektivita absorpce  $H_2S/CO_2$  a nízké korozivní účinky



# Schéma čištění plynu ze zplyňování uhlí ve fluidní vrstvě s využitím středně a vysokoteplotních suchých metod



**Možné schéma pro výrobu synth. plynu (směsi CO + H<sub>2</sub>) nebo vodíku (zatím není realizováno průmyslově, ve velkém měřítku)**



## ***Vypírka dehtů ze surového plynu po fluidním zplyňování uhlí (uhlí se dřevem, uhlí s plastovým odpadem)***

Dvě možnosti:

- Vypírka dehtů za teplot 80 – 110 °C (nad rosným bodem vodních par v plynu)
- Vypírka za společné kondenzace dehtu a části vodních par ( $t \approx 40 \text{ °C}$ )

Hodí se k tomu buď minerální oleje, nebo bio-nafta (MEĚO).

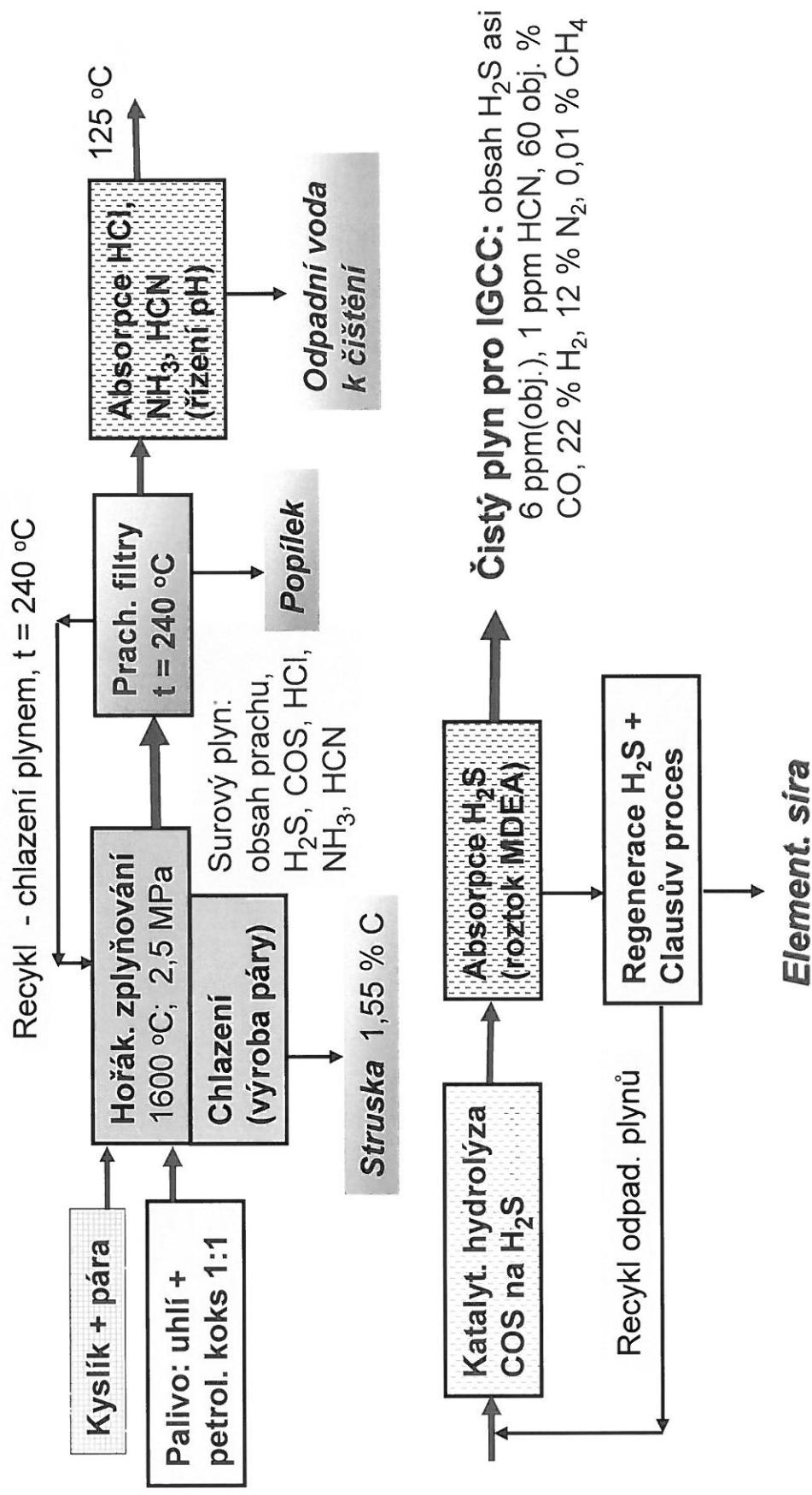
Dosažení koncentrací BTX a naftalenu v plynu pod 5 mg/m<sup>3</sup> je problematické.

Pro vyšší účinnost vypírky jsou vhodnější nižší teploty, nižší koncentrace dehtových (aromatických) sloučenin ve vypíracím roztoku.

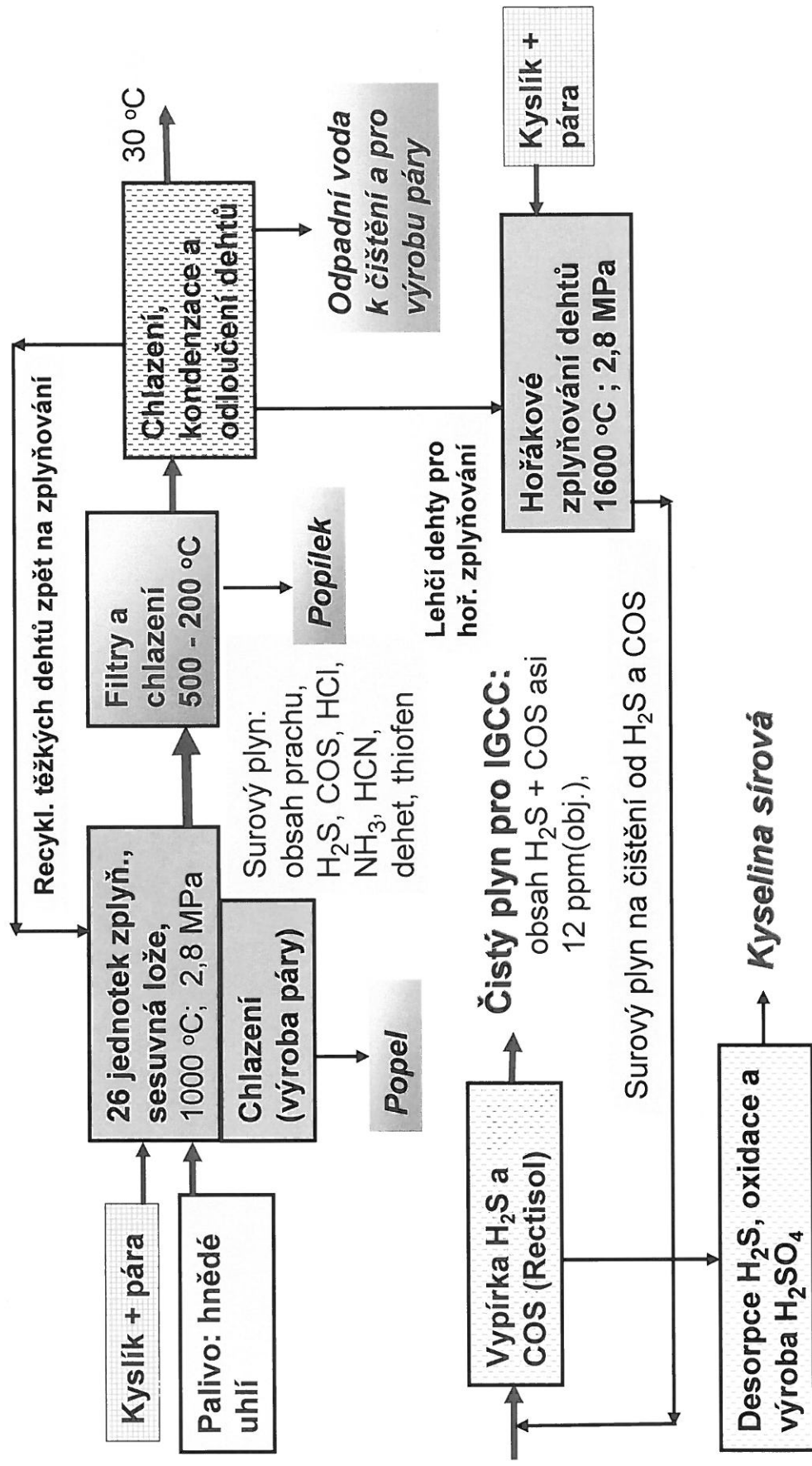
Desorpce dehtů z vypíracího roztoku (regenerace) se může provádět za vyšších teplot buď parou nebo vzduchem.

Při společné kondenzaci dehtu a vodních par u vypírky je nutné oddělit vodu znečištěnou organickými látkami. Vypařením této vody lze získat páru použitelnou při zplyňování. Dehtovou frakci je možné spálit nebo recyklovat do zplyňování.

# Schéma hořákového zplyňování a čištění plynu pro IGCC jednotku v Puertollano (ELCOGAS, Španělsko)



# Schéma a parametry zplyňování se sesuvným ložem uhlí pro IGCC ve Vřesové (Sokol. Uhelná a.s., ČR)



# Požadavky na parametry a čistotu plynů ze zplyňování pro různé koncové uživatele

Parametr nebo nečistoty v plynu	Palivové články typu SOFC	Fischer-Tropsch. synthesisa (kapal. paliva)	Plyn. turbina	Pístový motor
Vstupní teplota plynů	400 – 700 °C	200 – 350 °C	< 80 °C (pro kompresor)	< 45 °C
Tlak	Atmosferický nebo zvýšený	2.5 – 6 MPa (tlakové zplyňování)	Tlakové zplyňov. P < 2.5 MPa	Atmosferický
Prach	< 1 mg/m <sup>3</sup> Částice d <sub>p</sub> < 1 μm	~ 0.1 ppm(hm.)	< 1- 5 mg/m <sup>3</sup> d <sub>p</sub> < 3 - 5 μm	< 10 mg/m <sup>3</sup> d <sub>p</sub> < 5 μm
Alkálie	< 1 ppm(vol.)	< 10 ppb(vol.)	< 0.2 mg/m <sup>3</sup>	
Těžké kovy	< 1 ppm(mass)	< 10 ppb(vol.)		
H <sub>2</sub> S	< 1 ppm(vol.)	< 0,3 ppm(vol.)	< 50 ppm(vol.)	< 50 ppm(vol.)
HCl + HF	< 1 ppm(vol.)	< 10 ppb(vol.)	< 5 ppm(vol.)	< 10 ppm(vol.)
NH <sub>3</sub> + HCN	Not specified	< 1 ppm(vol.)	< 50 ppm(vol.)	
Dehtové sloučeniny	< 10 mg/m <sup>3</sup> *	* Není specifikováno	< 5 mg/m <sup>3</sup>	< 20 mg/m <sup>3</sup>
Vhodná metoda odstranění prachu	Vysokoteplotní keram. filtry	Bud' nízkoteplotní nebo vysokoteplotní filtrace Velmi vysoké požadavky HEPA filtry	Nízko nebo vysokoteplotní filtry	Je-li možné látkové filtry nebo Venturi-pračky

## **Možné využití vyčištěného plynu ze zplyňování uhlí**

- Spalovací (plynové) pístové motory** (spíše pro menší jednotky)
- Spalovací (plynové) turbíny s vnitřním spalováním** a zhodnocení plynu v paroplynových cyklech (IGCC) s vysokou účinností výroby el. energie.
- Výroby syntézního plynu pro další katalytické procesy** (výroba, methanolu, Dimethyletheru (DME), methanu (SNG), kapalných paliv (pomocí Fischer-Tropschovy katalytické syntézy), olefinů a plastů.
- Vodík pro průmyslové účely, výrobu amoniaku, hydrogenace, pro palivové články apod.**
- Relativně snadné odstraňování CO<sub>2</sub> z vyrobeného plynu po zplyňování uhlí pro další možnosti využití nebo sekvestrací.**
- Z hlediska zplyňovacích technologií poskytuje čistší surový plyn hořákový způsob zplyňování (entrained flow gasification) – žádné dehty a žádné organické sloučeniny síry v plynu.**

## **Problémy a výzvy pro výzkum v oblasti zplyňování uhlí (spolu-zplyňování s biomasou a odpadem)**

- Vyvinutí zplyňování uhlí (biomasy, odpadů) v cirkulující fluidní vrstvě s vysoko-teplotním a středně-teplotním suchým čištěním plynu (dehet, HCl, H<sub>2</sub>S, COS, thiofen).
- Spolehlivé metody a robustní katalyzátory pro katalytickou destrukci dehtových sloučenin v oblasti teplot 450 – 550 °C.
- Vyvinutí katalyzátorů s menší citlivostí na koncentrace nečistot pro aplikace syngasu pro výrobu kapalných paliv.
- Výroba plynu (směs H<sub>2</sub> a CO) s dostatečnou čistotou pro dlouhodobé napájení vysokoteplotních palivových článků typu SOFC a současně vývoj palivových článků méně citlivých na nečistoty (hlavně materiály anod a elektrolytů).
- Zlevnění a zefektivnění hořákového způsobu zplyňování uhlí a čištění plynu, nalezení vhodných aminů k hluboké selektivní vypírce H<sub>2</sub>S (pod 0,2 ppm-obj.) pro katalytické aplikace syntézního plynu.
- Podzemní zplyňování uhlí a čištění plynu pro různé aplikace (odstranění dehtu, H<sub>2</sub>S atd.).

# Děkuji Vám za pozornost

Autor oceňuje podporu z Výzkumného fondu uhlí a oceli EK (grant RFGR – CT2010 – 00009) a podporu ze strany MŠMT ČR, smlouva 7C11009.